



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 59 777 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 11 D 1/83

⑦ Aktenzeichen: 198 59 777.0
② Anmeldetag: 23. 12. 1998
④ Offenlegungstag: 29. 6. 2000

DE 198 59 777 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Möller, Thomas, Dr., 40593 Düsseldorf, DE;
Soldanski, Heinz-Dieter, 45219 Essen, DE; Kück,
Stefanie, 40882 Ratingen, DE; Noglich, Jürgen,
40474 Düsseldorf, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Reinigungsmittel für harte Oberflächen
- ⑤⑦ Ligninsulfonate können (i) in einem Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verringerung des Regeneffektes und/oder des Beschlageffektes verwendet werden, (ii) in Kombination mit mehr als 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Ligninsulfonat, an einem oder mehreren weiteren anionischen und/oder nichtionischen Tensiden in einem Reinigungsmittel für harte Oberflächen enthalten sein und (iii) in einem Verfahren zur Verringerung des Regeneffektes und/oder des Beschlageffektes auf einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel behandelten harten Oberfläche eingesetzt werden, wobei die Oberfläche mit einem ein oder mehrere Ligninsulfonate enthaltenden flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelt wird.

DE 198 59 777 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige flüssige tensidhaltige Reinigungsmittel für harte Oberflächen, insbesondere Glas, mit Ligninsulfonat sowie die Verwendung von Ligninsulfonat in Reinigungsmitteln für harte Oberflächen und ein Verfahren zur Behandlung harter Oberflächen mit Ligninsulfonat enthaltenden Reinigungsmittel.

Bei den heute üblichen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen handelt es sich in der Regel um wäßrige Zubereitungen in Form einer stabilen Lösung oder Dispersion, die als wesentliche Wirkstoffe oberflächenaktive Substanzen, organische Lösungsmittel sowie gegebenenfalls Komplexbildner für die Härtebestandteile des Wassers, Abrasivstoffe und reinigend wirkende Alkalien enthalten. Reinigungsmittel, die vor allem für die Reinigung von Glas- und Keramikoberflächen bestimmt sind, werden häufig als Lösungen der Wirkstoffe in einem Gemisch aus Wasser und mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, in erster Linie niedere Alkohole und Glykolether, formuliert. Beispiele derartiger Mittel finden sich in der deutschen Offenlegungsschrift 22 20 540, den US-Patentschriften 3 839 234 und 3 882 038 sowie in den europäischen Patentanmeldungen 344 847 und 393 772.

Bei der Anwendung der Reinigungsmittel stellt sich neben der Forderung nach hoher Reinigungsleistung auch die Forderung nach möglichst einfacher und bequemer Anwendung der Mittel. Meist wird erwartet, daß die Mittel bereits bei einmaligem Auftrag ohne weitere Maßnahmen die gewünschte Wirkung liefern. Hier stellt sich vor allem bei Anwendung auf glatten Oberflächen, insbesondere solchen, die wie Glas oder Keramik spiegelnd reflektieren können, Schwierigkeiten dadurch ein, daß Mittel, die gut reinigen, meist nichtstreifenfrei aufrocknen, während solche Mittel, die im wesentlichen ohne sichtbare Rückstände aufrocknen, nur eine begrenzte Reinigungswirkung aufweisen. Um bei annehmbaren Rückstandsverhalten eine hinreichende Reinigungswirkung, insbesondere gegenüber fettigen Ansammlungen zu erreichen, ist es notwendig, den Reinigungsmitteln neben organischen Lösungsmitteln auch größere Mengen an mehr oder weniger flüchtigen Alkalien zuzusetzen. Hier haben insbesondere Ammoniak und Alkanolamine Anwendung gefunden. Höhere Konzentrationen an Ammoniak bzw. Amin bewirken allerdings neben einer merklichen Geruchsbelästigung eine entsprechende Erhöhung des pH-Wertes in der Reinigungsmittellösung mit der Folge, daß empfindlichere Oberflächen, wie beispielsweise Lackflächen, von diesen Reinigungsmitteln deutlich angegriffen werden.

Bei glatten Oberflächen, insbesondere solchen, die wie Glas oder Keramik spiegelnd reflektieren können, treten darüber hinaus zwei spezielle Probleme auf, die in der Regel nicht unmittelbar nach dem Reinigungsvorgang zu Tage treten, sondern meist erst zu einem späteren Zeitpunkt. Es ist dies zum einen das wohlbekannte, aber störende Phänomen der Kondensation von Wasser auf die vorgenannten Oberflächen, beispielsweise im Badezimmer während und nach dem Duschen oder Baden, das im folgenden als Beschlageffekt bezeichnet wird. Zum anderen ist es das ebenso bekannte wie unerfreuliche – wenn auch langfristig unvermeidbare – Ereignis, daß nach dem Reinigen einer der Witterung ausgesetzten reflektierenden Oberfläche wie Fensterglas ein Regenschauer mit dem im Anschluß zurückbleibenden Regenflecken das Reinigungsergebnis zunichte macht, was nachfolgend als Regeneffekt bezeichnet wird.

Es bestand daher nach wie vor Bedarf an Reinigungsmitteln, die bei hoher Reinigungsleistung die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Aus der WO 96/04358 A1 (Procter & Gamble) sind Reinigungsmittel bekannt, die Glas reinigen können, ohne in einem störenden Ausmaß Flecken und/oder Filme zu hinterlassen, und eine wirksame Menge eines substantiven Polymers mit hydrophilen Gruppen enthalten, das das Glas mit einer lang anhaltenden höheren Hydrophilie versieht, so daß wenigstens bei den nächsten drei erneuten Benetzungen, beispielsweise durch Regen, das Wasser flächig abläuft und nach dem Trocknen weniger Flecken zurückbleiben. Substantive Polymere sind insbesondere Polycarboxylate wie Poly(vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), aber auch Poly(styrolsulfonat), kationische Zucker- und Stärkederivate sowie aus Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaute Blockcopolymere, wobei gerade letztere Polyether weniger Substantivität besitzen.

Aus der DE 25 18 391 A (Henkel KGaA) ist Verfahren zur Verhinderung von Belägen, Auftrocknungen und Schleiern auf Glas, lackierten oder metallischen Flächen bei Nachspülvorgängen mit hartem Wasser bekannt, bei dem die Oberflächen bei Temperaturen zwischen 4 und 40°C mit einer Lösung behandelt werden, die ein oder mehrere Salze der Ligninsulfonsäure mit einwertigen Kationen oder Magnesium enthalten und einen pH-Wert zwischen 4 und 8 besitzen, wobei die Konzentration an Ligninsulfonat a) 0,02 bis 0,04 Gew.-% pro Grad d. H. beträgt oder vorzugsweise b) 0,004 bis 0,04 Gew.-% pro Grad d. H. beträgt und die Lösung zusätzlich Tenside in Konzentrationen von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Ligninsulfonat, enthält.

Aus der DE 32 32 263 A (Dearborn Chemical) sind wäßrige Lösungen mit EDTA, Natriumligninsulfonat, Poly(natriummethacrylat), Hydrazin und einem Entschäumer zur Reinigung von mit Staub und Kesselstein verschmutzten Reaktorinnenflächen aus Glas bekannt.

Überraschend wurde nun gefunden, daß diese Aufgaben durch den Einsatz von Ligninsulfonat gelöst werden.

Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von einem oder mehreren Ligninsulfonaten in einem Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts.

Gegenstand der Erfindung in einer zweiten Ausführungsform ist ein tensidhaltiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen, das ein oder mehrere Ligninsulfonate in Kombination mit mehr als 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Ligninsulfonat, an einem oder mehreren weiteren anionischen und/oder nichtionischen Tensiden enthält.

Gegenstand der Erfindung in einer dritten Ausführungsform ist ein Verfahren zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts auf einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel behandelten harten Oberfläche, wobei die Oberfläche mit einem ein oder mehrere Ligninsulfonate enthaltenden flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelt wird.

Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß durch Ligninsulfonat gleichzeitig ein Antiregen- und ein Antibeschlageffekt bewirkt wird. Zudem lassen sich Ligninsulfonate problemlos klar und lagerstabil in die Reinigungsmittel einarbeiten.

Mengen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Gew.-% angegeben und beziehen sich – soweit jeweils nicht ausdrücklich anders ausgeführt – auf das gesamte Mittel.

Der Gehalt an einem oder mehreren Ligninsulfonaten in dem erfindungsgemäßen Mittel beträgt 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-% und äußerst bevorzugt 0,2 bis 2,0 Gew.-%.

Ligninsulfonate sind die Salze der Ligninsulfonsäure und weisen oberflächenaktive Eigenschaften auf. Ligninsulfonsäure ist das beim Sulfat-Aufschluß von Holz zur Gewinnung von Cellulose anfallende Reaktionsprodukt aus nativem Lignin und schwefliger Säure. Bei diesem Aufschlußverfahren wird Lignin an den C₃-Seitenketten der Phenylpropan-Grundeinheiten sulfoniert. In Abhängigkeit von den beim Aufschlußverfahren verwendeten Basen resultieren wasserlösliche Natrium-, Ammonium-, Calcium- oder Magnesiumsalze der Ligninsulfonsäure. Angaben zur Molmasse der Ligninsulfonsäure variieren mit Werten von ca. 1.000 bis 200.000 g/mol, Durchschnittswerte liegen bei 10.000 bis 20.000 g/mol; die Anzahl der Sulfonsäure-Gruppen beträgt ca. 2 pro 5 bis 8 Phenylpropan-Einheiten. Ligninsulfonsäure bzw. ihre Salze, die Ligninsulfonate, sind Hauptbestandteil der Sulfat-Ablaugen, aus denen sie als braune Pulver isoliert werden können (Nadelholz-Ligninsulfonate, Molmasse 500 bis 50.000 g/mol, Laubholz-Ligninsulfonate, Molmasse 500 bis 10.000 g/mol).

Erfindungsgemäß geeignet sind beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallligninsulfonate sowie die Ammoniumligninsulfonate oder deren Mischungen. Bevorzugt sind die Natrium-, Magnesium-, Calcium- oder Ammoniumligninsulfonate sowie deren Mischungen, insbesondere die Natriumligninsulfonate.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung schließt der Begriff Ligninsulfonat den Einsatz von Ligninsulfonsäure, die ggf. in situ mit einer entsprechenden Base neutralisiert wird, mit ein.

Erfindungsgemäß geeignete Ligninsulfonate sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Zewa® von der Fa. Ligninchemie, z. B. die Natriumligninsulfonate Zewa® EF, Zewa® S, Zewa® S 2, Zewa® SL und Zewa® SL 2 sowie das Ammoniumligninsulfonat Zewa® DIS TR, unter dem Handelsnamen Totanin® von der Fa. Nike Baeck Industries GmbH, z. B. das Ammoniumligninsulfonat Totanin® AM 5025-T2 und das Calciumligninsulfonat Totanin® CA 2032, sowie unter den Handelsnamen Borresperse® (etwa 25% der Moleküle haben eine Molmasse über 20.000 g/mol), Borrewell®, Borrebond®, Ultrazine®, Ufoxane® (Ultrazine®, Ufoxane®: etwa 40% der Moleküle haben eine Molmasse über 20.000 g/mol), Marasperse®, Maracell® und Maratan® von der Fa. LignoTech USA, Inc. der Borregaard Gruppe, z. B. die Calciumligninsulfonate Borresperse® CA, Borrebond® und Ultrazine® CA, die Natriumligninsulfonate Borresperse® NA, Borresperse® 3A, Ultrazine® NA, Ultrazine® NAS, Ufoxane® 2, Ufoxane® 3A und Ufoxane RG, das Ammoniumligninsulfonat Borresperse® NH sowie die Chrom-, Ferrochrom- und Eisenligninsulfonate Borresperse® C, FC und FE, erhältlich.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mittels, der erfindungsgemäßen Verwendung und der erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein Ligninsulfonat zusammen mit mindestens einem weiteren Additiv, das ebenfalls eine Verringerung des Regen- und/oder Beschlageffekts bewirkt, eingesetzt. Weitere Additive im Sinne dieser besonderen Ausführungsform sind insbesondere (i) die substantiven Polymere mit hydrophilen Gruppen der WO 96/04358 A1 (Procter & Gamble), insbesondere Polycarboxylate wie Poly(vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), aber auch Poly(styrolsulfonat), kationische Zucker- und Stärkederivate sowie aus Ethylenoxid und Propylenoxid aufgebaute Blockcopolymer, mit einer durchschnittlichen Molmasse von 10.000 bis 3.000.000 g/mol, vorzugsweise 20.000 bis 2.500.000 g/mol, insbesondere 300.000 bis 2.000.000 g/mol, äußerst bevorzugt 400.000 bis 1.500.000 g/mol, (ii) die Aminoxidpolymere, insbesondere Poly(4-vinylpyridin-N-oxide), der WO 97/33963 A1 (Procter & Gamble) mit einer durchschnittlichen Molmasse von 2.000 bis 100.000 g/mol, vorzugsweise 5.000 bis 20.000 g/mol, insbesondere 8.000 bis 12.000 g/mol, (iii) endgruppenverschlossene polyalkoxylierte Alkohole der Formel $R^1O[CH_2CH(CH_3)O]_p[CH_2CH(R^2)O]_qR^3$, in der R¹ einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste, R² ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R³ einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen, ggf. arylsubstituierten, acyclischen oder cyclischen, Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis etwa 78 Kohlenstoffatomen und optional ein oder mehreren Hydroxygruppen und/oder Ethergruppen -O- oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste, p eine Zahl von 0 bis etwa 15 und q eine Zahl von 0 bis etwa 50 repräsentiert und die Summe von p und q mindestens 1 ist, insbesondere epoxyverschlossene polyalkoxylierte Alkohole vorgenannter Formel, in der R¹ einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit etwa 4 bis etwa 18, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 12, Kohlenstoffatomen, insbesondere einen Butyl-, Hexyl-, Octyl- oder Decylrest bzw. deren Mischungen, oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste, R² ein Wasserstoffatom oder einen niederen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, R³ eine Gruppe $[CH_2CH(R^4)O]_rH$, in der R⁴ für einen linearen, aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit etwa 2 bis etwa 26, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 18, insbesondere etwa 6 bis etwa 14, Kohlenstoffatomen oder ein Gemisch verschiedener solcher Reste und r für eine Zahl von 1 bis etwa 3, vorzugsweise 1 bis etwa 2, insbesondere 1, steht, p eine Zahl von 1 bis etwa 5, vorzugsweise 1 bis etwa 2, insbesondere 1, und q eine Zahl von 1 bis etwa 30, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 26, insbesondere etwa 10 bis etwa 24, repräsentiert, beispielsweise mit R¹ = C_{8/10}-Alkylrest, R² = H, R³ = $[CH_2CH(R^4)O]_rH$ mit R⁴ = C₈-Alkylrest und r = 1, u = 1 und v = 22, (iv) hochmolekulare bis niedermolekulare, bevorzugt niedermolekulare, Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate bzw. deren Salze, beispielsweise die Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, bevorzugt die Natrium-, Kalium-, Magnesium- und Calciumsalze, sowie die Ammoniumsalze oder deren Mischungen, insbesondere die Natriumsalze (geeignete Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Lomar® von der Fa. Henkel Corp., z. B. die niedermolekularen Natriumsalze Lomar® LS, Lomar® PW, Lomar® PWFA 40 und Lomar® PL 4, die hochmolekularen Natriumsalze Lomar® D und Lomar® D SOL, das Kaliumsalz Lomar® HP sowie das Ammoniumsalz Lomar® PWA, sowie unter dem Handelsnamen Tamol® von der Fa. BASF AG, z. B. die Niederkondensate Tamol® NN 2901, Tamol® NN 7718, Tamol® NN 8906, Tamol® NN 9104, Tamol® NN 9401 (sämtlich Natriumsalze) und Tamol® NNA 4109 (Ammoniumsalz) mit einer Molmasse im Bereich von etwa 6.500 g/mol, die Mittelkondensate Tamol® NMC 4001 und Tamol® NN 9401 (beides Calciumsalze) mit einer Molmasse im Bereich von etwa 20.000 g/mol sowie die Hochkondensate Tamol® NH 3091, Tamol® NH 7519, Tamol® NH 9103 (sämtlich Natriumsalze) und Tamol® NHC 3001 (Calciumsalz) mit einer Molmasse im Bereich von etwa 35.000 g/mol, erhältlich), (v) Gummi arabicum, (vi) Polyvinylpyrrolidone und (vii) Polyethylenglykole, wobei die Polywachse, feste Polyethylenglykole mit einer Molmasse von ca. 500 bis über 10.000 g/mol, z. B.

4.000 g/mol, und wachsartiger Konsistenz, gegenüber den flüssigen Polyethylenglykolen mit einer Molmasse von beispielsweise 200 g/mol bevorzugt sind.

Als weitere oberflächenaktive Substanzen eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel Tenside, insbesondere aus den Klassen der anionischen und nichtionischen Tenside. Vorzugsweise enthalten die Mittel anionische und nichtionische Tenside. Die Menge an anionischem Tensid liegt üblicherweise nicht über 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%. Sofern die Mittel nichtionische Tenside enthalten, liegt deren Konzentration üblicherweise nicht über 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,3 Gew.-% sowie insbesondere zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-%.

Als anionische Tenside eignen sich vorzugsweise C_8 - C_{18} -Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil, C_8 - C_{20} -Alkylsulfonate, C_8 - C_{18} -Monoalkylsulfate, C_8 - C_{18} -Alkylpolyglykolethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etheranteil sowie Sulfobornsteinsäureester mit 8 bis 18 C-Atomen in den Alkoholresten.

Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Aminsalzen enthalten sein.

Beispiele derartiger Tenside sind Natriumkokosalkylsulfat, Natrium-sec.-Alkylsulfonat mit ca. 15 C-Atomen sowie Natriumdioctylsulfosuccinat. Als besonders geeignet haben sich Fettalkylsulfate und Fettalkyl-4-2EO-ethersulfate mit 12 bis 14 C-Atomen, die vorzugsweise zusammen eingesetzt werden.

Als nichtionische Tenside sind vor allem C_8 - C_{18} -Alkoholpolyglykolether, d. h. ethoxylierte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 15 Ethylenoxideinheiten (EO), C_8 - C_{18} -Carbonsäurepolyglykolester mit 2 bis 15 EO, ethoxylierte Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäureteil und 2 bis 8 EO, langkettige Aminoxide mit 14 bis 20 C-Atomen und langkettige Alkylpolyglycoside mit 8 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 1 bis 3 Glycosideinheiten zu erwähnen. Beispiele derartiger Tenside sind Oleyl-Ceryl-Alkohol mit 5 EO, Nonylphenol mit 10 EO, Laurinsäurediethanolamid, Kokosalkyldimethylaminoxid und Kokosalkylpolyglucosid mit im Mittel 1,4 Glucoseeinheiten.

Bevorzugt werden als nichtionische Tenside die Additionsprodukte aus Ethylenoxid und Fettalkoholen mit insbesondere 2 bis 8 Ethylenoxideinheiten, Fettsäurepolyglykolester (FSE) mit insbesondere 2 bis 10 EO, beispielsweise Talgfettsäure+6-EO-ester, die Alkylpolyglycoside und von diesen wiederum die Vertreter mit 8 bis 10 C-Atomen im Alkylteil und bis zu 2 Glucoseeinheiten. Besonders bevorzugt werden Fettalkoholpolyglykolether mit insbesondere 2 bis 8 EO, beispielsweise C_{12-14} -Fettalkohol-4-EO-ether.

Besonders bevorzugt sind Mittel, welche anionisches und nichtionisches Tensid enthalten, insbesondere Kombinationen von Fettalkylsulfaten und/oder Fettalkoholpolyglykolethersulfaten mit Fettalkoholpolyglykolethern.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel wasserlösliche organische Lösungsmittel, beispielsweise niedere Alkohole und/oder Etheralkohole, vorzugsweise aber Gemische verschiedener Alkohole und/oder Etheralkohole, enthalten. Die Menge an organischem Lösungsmittel beträgt üblicherweise nicht mehr als 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, äußerst bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

Als Alkohole werden insbesondere Ethanol, Isopropanol und n-Propanol eingesetzt. Als Etheralkohole kommen hinreichend wasserlösliche Verbindungen mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül in Betracht. Beispiele derartiger Etheralkohole sind Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonotertiärbutylether und Propylenglykolmonoethylether, von denen wiederum Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether bevorzugt werden. Werden Alkohol und Etheralkohol nebeneinander eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis beider vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 4 : 1. Werden dagegen Gemische zweier verschiedener Etheralkohole, insbesondere Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether, eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis beider vorzugsweise zwischen 1 : 6 und 6 : 1, insbesondere zwischen 1 : 5 und 5 : 1, beispielsweise bei 4 : 1, wobei vorzugsweise der Anteil des Etheralkohols mit weniger C-Atomen der höhere von beiden ist.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel flüchtiges Alkali enthalten. Als solches werden Ammoniak und/oder Alkanolamine, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können, verwendet. Als Alkanolamine werden die Ethanolamine bevorzugt und von diesen wiederum das Monoethanolamin. Der Gehalt an Ammoniak und/oder Alkanolamin beträgt vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Neben dem flüchtigen Alkali können die erfindungsgemäßen Mittel zusätzlich Carbonsäure enthalten, wobei das Äquivalentverhältnis von Amin und/oder Ammoniak zu Carbonsäure vorzugsweise zwischen 1 : 0,9 und 1 : 0,1 liegt. Geeignet sind Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen, wobei es sich um Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren handeln kann. Je nach Äquivalentgewicht von Amin und Carbonsäure liegt der Gehalt an Carbonsäure vorzugsweise zwischen 0,01 und 2,7 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,9 Gew.-%. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure, von denen vorzugsweise Essigsäure, Zitronensäure und Milchsäure verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Essigsäure eingesetzt.

Das Mittel weist vorzugsweise eine Viskosität nach Brookfield (Modell DV-II+, Spindel 31, Drehfrequenz 20 min⁻¹, 20°C) von 0,1 bis 200 mPa · s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa · s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa · s, auf. Zu diesem Zweck kann das Mittel Viskositätsregulatoren enthalten. Die Menge an Viskositätsregulator beträgt üblicherweise bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%. Geeignete Viskositätsregulatoren sind unter anderem synthetische Polymere wie die Homo- und/oder Copolymere der Acrylsäure bzw. ihrer Derivate, beispielsweise die unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlichen Produkte der Firma Goodrich, insbesondere das vernetzte Acrylsäurecopolymer Carbopol-ETD-2623®. In der internationalen Anmeldung WO 97/38076 ist eine Reihe weiterer von der Acrylsäure abgeleiteter Polymere aufgeführt, die ebenfalls geeignete Viskositätsregulatoren darstellen.

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Dazu zählen insbesondere Farbstoffe, Parfümöle, pH-Regulatoren (z. B. Citronensäure, Alkanolamine oder NaOH), Konservierungsmittel, Komplexbildner für Erdalkalitionen, Enzyme, Bleichsysteme und Antistatikstoffe. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 2 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu 0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel kann über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12, insbesondere 6 bis 11 und äußerst bevorzugt 7 bis 10,5, beispielsweise etwa 7,5 oder etwa 10.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise anwendungsfertig formuliert. Eine Formulierung als vor der Anwendung entsprechend zu verdünnendes Konzentrat ist im Rahmen der erfindungsgemäßen Lehre ebenfalls möglich, wobei die Inhaltsstoffe dann im oberen Bereich der jeweils angegebenen Mengenbereiche enthalten sind.

Die erfindungsgemäßen Mittel können durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels bis zur Blasenfreiheit hergestellt werden.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Mittel E1 bis E3 und das Vergleichsmittel V0 wurden durch einfaches Zusammenrühren der Komponenten gemäß Tabelle 1 hergestellt. E1 bis E3 enthielten erfindungsgemäß das Ligninsulfonat Zewa® EF in unterschiedlichen Mengen, während V0 kein Additiv aufwies. Sämtliche Mittel hatten einen pH-Wert von 7,5 und waren klar sowie farblos.

Tabelle 1

Zusammensetzung [Gew.-%]	E1	E2	E3	V0
Ligninsulfonat	0,1	0,2	0,4	—
Kokosfettalkoholsulfat-Natriumsalz	0,25	0,25	0,25	0,25
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol+7-EO-ether	0,01	0,01	0,01	0,01
Ethylenglykolmonobutylether	5	5	5	5
Parfüm	0,1	0,1	0,1	0,1
Wasser	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

Prüfung von Antibeschlag- und Antiregeneffekt

Zunächst wurden auf einem Spiegel der Größe 30 cm × 60 cm je 2 ml des jeweiligen Mittels mit einem gefalteten Vlies der Gesamtgröße 20 cm × 20 cm (Chicopee, Duralace 60) verteilt und praxisgerecht auspoliert. Nach 30 min erfolgte jeweils eine zweite identische Behandlung. Weitere 30 min später wurden jeweils der Antibeschlag- und Antiregeneffekt wie folgt geprüft.

Antibeschlageffekt

Der behandelte Spiegel wurde für 5 sec über eine Schale (28 cm × 50 cm × 4 cm) mit 1,5 l kochendem Wasser gehalten und unmittelbar danach bewertet, ob und ggf. wie stark der Spiegel beschlagen war.

Antiregeneffekt

Mittels einer Pumpsprühflasche wurden innerhalb von etwa 4 sec ca. 10 g Testregen, hergestellt aus Leitungswasser und 8 g/l wfk-Teppichpigmentschmutz (55 Gew.-% Kaolin, 43 Gew.-% Quarz, 1,5 Gew.-% Flammruß 101, 0,5 Gew.-% Eisenoxid schwarz; wfk-Code wfk-09 W) der wfk-Testgewebe GmbH (<http://www.wfk.de>), gleichmäßig auf die vorbehandelte Spiegelfläche aufgesprüht. Bewertet wurde unmittelbar im Anschluß daran Benetzung sowie Tropfenbildung und nach dem Trocknen Schmutzverteilung sowie Fleckenbildung.

Die Bewertung erfolgte jeweils visuell durch ein Panel von fünf Personen, indem jede Person jeweils den vier Mitteln die Position 1 bis 4 in der Reihenfolge abnehmenden Effektes zuordnete. Der jeweilige Mittelwert ist zusammen mit einer Beurteilung in Tabelle 2 als Note angegeben. Je geringer die Note ist, desto besser war der jeweilige Effekt.

Tabelle 2

	Effekt	Note	Beurteilung
5	Zusammensetzung		
	Antibeschlageffekt		
10	E1	3	geringe Wirkung
	E2	3	guter Schutz vor Beschlagen
15	E3	2	sehr gute Wirkung
	V0	4	kein Antibeschlageffekt
	Antiregeneffekt Gesamteindruck der nassen Scheibe		
20	E1	2,4	gute Benetzung, wenige Tropfen
	E2	1,7	sehr gute Benetzung, fast keine Tropfen
25	E3	1,7	sehr gute Benetzung, fast keine Tropfen
	V0	4,0	gute Benetzung, reißt schnell auf
	Antiregeneffekt Gesamteindruck der trockenen Scheibe		
30	E1	2,8	etwas bessere Schmutzverteilung als V0
	E2	2,0	Schmutz gleichmäßig verteilt, kaum Flecken
35	E3	1,6	Schmutz gleichmäßig verteilt, keine Flecken
	V0	4,0	teilweise Flecken und "Ablaufspuren", Schmutz nur im oberen Teil gleichmäßig

Die Mittel E1 bis E3 zeigen im Gegensatz zu V0 erfindungsgemäß sowohl einen Antiregeneffekt als auch einen Antibeschlageffekt.

Analog den erfindungsgemäßen Mitteln E1 bis E3 wurden weiterhin die Vergleichsmittel V1 bis V3 mit dem als Antiregenadditiv bekannten Polymer Poly(natrium-p-styrolsulfonat) gemäß Tabelle 3 auf Basis von V0 als Rahmenrezeptur hergestellt. Auch diese Mittel hatten einen pH-Wert von 7,5 und waren klar sowie farblos.

Tabelle 3

Additiv [Gew.-%]	V1	V2	V3
Poly(natrium-p-styrolsulfonat), 70.000 g/mol	0,1	0,2	0,4

Wie zuvor beschrieben wurden auch die Mittel V1 bis V3 auf einen Antibeschlageffekt hin geprüft.

Im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Mitteln E1 bis E3 zeigten die Mittel V1 bis V3 jedoch keinen Antibeschlag-effekt.

Patentansprüche

1. Verwendung von einem oder mehreren Ligninsulfonaten in einem Reinigungsmittel für harte Oberflächen zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts.
2. Tensidhaltiges Reinigungsmittel für harte Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Ligninsulfonate in Kombination mit mehr als 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Ligninsulfonat, an einem oder mehreren weiteren anionischen und/oder nichtionischen Tensiden enthält.
3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Ligninsulfonate in einer Menge von

0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,2 bis 2,0 Gew.-%, enthält.

4. Mittel nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere weitere anionischen Tenside, vorzugsweise Fettalkylsulfate oder Fettalkoholethersulfate, insbesondere Fettalkylsulfate und Fettalkoholethersulfate, enthält.

5. Mittel nach Anspruch 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere weitere nichtionische Tenside, insbesondere Fettalkoholpolyglykolether, enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere weitere anionische und nichtionische Tenside, vorzugsweise Fettalkylsulfate oder Fettalkoholethersulfate zusammen mit Fettalkoholpolyglykolethern, insbesondere Fettalkylsulfate und Fettalkoholethersulfate zusammen mit Fettalkoholpolyglykolethern, enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es wasserlösliche organische Lösungsmittel, beispielsweise niedere Alkohole und/oder Etheralkohole, vorzugsweise aber Gemische verschiedener Alkohole und/oder Etheralkohole, enthält.

8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Gemische zweier verschiedener Etheralkohole, insbesondere Ethylenglykolmonobutylether und Propylenglykolmonobutylether, enthält.

9. Mittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der beiden Etheralkohole zwischen 1 : 6 und 6 : 1, insbesondere zwischen 1 : 5 und 5 : 1, beträgt, wobei vorzugsweise der Anteil des Etheralkohols mit weniger C-Atomen der höhere von beiden ist.

10. Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens ein weiteres Additiv, das ebenfalls eine Verringerung des Regen- und/oder Beschlageffekts bewirkt und wasserlöslich ist, enthält.

11. Verfahren zur Verringerung des Regeneffekts und/oder des Beschlageffekts auf einer mit einem flüssigen Reinigungsmittel behandelten harten Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche mit einem ein oder mehrere Ligninsulfonate enthaltenden flüssigen Reinigungsmittel in konzentrierter oder verdünnter Form behandelt wird.

- Leerseite -

<p>2000-466934/41 A97 D25 HENK 1998.12.23 HENKEL KGAA *DE 19859777-A1 1998.12.23 1998-1059777(+1998DE-1059777) (2000.06.29) C11D 1/83 Hard surface cleaner, for e.g. glass or ceramics, contains lignin sulfonate C2000-140704 Addnl. Data: MOELLER T, SOLDANSKI H, KUECH S, NOGLICH J</p>	<p>A(10-E12A, 12-W12B) D(11-A1C, 11-A7, 11-D1B, 11-D1C) alcohol sulfate, 0.01 wt. % 12-18 C fatty alcohol + 7 EO ether, 5 wt. % ethylene glycol mono-butyl ether, 0.1 wt. % perfume and water to make up to 100 wt. %.</p>
<p><u>NOVELTY</u> Hard surface cleaner contains lignin sulfonate.</p> <p><u>USE</u> Reduces accumulation of rain drops or condensation, and streaking, on the surface (claimed), especially ceramics or glass, e.g., windows, or bathroom or shower panels. The agent is used in concentrated or diluted form.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> High cleaning effect is achieved.</p> <p><u>EXAMPLE</u> A composition showing good resistance to raindrop formation comprised 0.4 wt. % lignin sulfonate, 0.25 wt. % Na coconut oil</p>	<p>TECHNOLOGY FOCUS Organic Chemistry - Preferred Composition: The cleaning composition contains: (1) 0.001-20 (0.2-2) wt. % lignin sulfonate, (2) an anionic surfactant, especially comprising a fatty alkyl sulfate and a fatty alcohol ether sulfate, (3) a optional nonionic surfactant, especially a fatty alcohol polyglycol ether, (4) a water soluble organic solvent, especially comprising ethylene glycol mono-butyl ether and propylene glycol mono-butyl ether at a weight ratio 1:6-6:1 (1:5-5:1), with the ether containing the lesser number of C atoms being present in the greater amount, and optionally (5) a water soluble compound, which also gives a reduction in raindrop or other accumulations.</p> <p>DE 19859777-A+</p>

The composition contains ≥ 15 wt. % surfactant.
(7pp1958DwgNo.0/0)

DE 19859777-A